

BOŻENA N. KOLARZ^{1)*}, ANNA JAKUBIAK¹⁾, JULIA JEZERSKA²⁾

Wpływ budowy polimerowych katalizatorów utleniania na ich aktywność katalityczną

Streszczenie — Zbadano wpływ budowy określonej grupy polimerowych katalizatorów utleniania na ich aktywność katalityczną w modelowej reakcji utleniania hydrochinonu do *p*-benzochinonu nad-tlenkiem wodoru. W tym celu metodą polimeryzacji suspensyjnej otrzymano dwie serie terpolimerów akrylonitrylu (AN) i octanu winylu (VA) usieciowanych bądź diwinylobenzenem (DVB), bądź też triakrylanem (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (TMPA), bądź też trimetakrylanem (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (TMPMA). W zależności od rodzaju monomeru sieciującego powstające usieciowane produkty miały strukturę żelową albo porowatą. Metodą dwustopniową poddano aminolizie hydrazyną grupy nitylowe terpolimeru, a utworzone na tym etapie hydrazynowe grupy aminowe modyfikowano tiomocznikiem wobec jodku alkilu. Uzyskano nośniki z grupami aminoguanidynowymi, karboksylowymi i hydroksylowymi, których budowę scharakteryzowano metodą FT-IR. Właściwe katalizatory uzyskiwano w wyniku sorpcji jonów Cu(II) przez te nośniki. Porównano stopień przereagowania hydrochinonu (LH_2Q), wydajność *p*-benzochinonu (Y_Q) jako głównego produktu oraz obliczaną na tej podstawie selektywność (S) ($S = Y_Q/LH_2Q$) przedstawionych powyżej katalizatorów oraz katalizatorów uzyskanych na drodze jednoetapowej aminolizy terpolimerów węglanem guanidyny lub węglanem aminoguanidyny. Katalizatory usieciowane DVB i poddane jednostopniowej modyfikacji charakteryzowały się największą aktywnością i selektywnością (blisko 100 %). We wszystkich przypadkach katalizatory z grupami aminoguanidynowymi były bardziej aktywne niż katalizatory z grupami hydrazynowymi, niepoddanymi dalszej modyfikacji. Przedstawione wyniki badań świadczą o tym, że o aktywności badanych katalizatorów, w tym także o ich selektywności, decydują warunki sprzyjające powstawaniu kompleksu N_2O_2 oraz korzystne mikrośrodowisko wytwarzane przez wolne, nieskompleksowane grupy funkcyjne.

Słowa kluczowe: usieciowane terpolimery akrylonitrylu, aminoliza hydrazyną, nośniki z grupami aminoguanidynowymi, katalizatory utleniania, aktywność, selektywność.

EFFECT OF THE STRUCTURE OF POLYMERIC CATALYSTS OF THE OXIDATION ON THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Summary — The effect of the structure of particular group of polymeric catalysts of the oxidation process on their catalytic activity, in the model reaction of hydroquinone oxidation to *p*-benzoquinone with hydrogen peroxide, was investigated. Two series of terpolymers of acrylonitril (AN) and vinyl acetate (VA) crosslinked with either divinylbenzene (DVB) or trihydroxymethylpropane triacrylate (TMPA) or trihydroxymethylpropane trimethacrylate (TMPMA) (Table 2) were obtained in suspension polymerization. Dependently on the type of crosslinking monomer the products showed either the gel structure or porous one. In two-stage process the nitrile groups of terpolymer were subjected to aminolysis with hydrazine and amino groups obtained in this way were modified with thiourea in the presence of alkyl iodide (Scheme A). The supports containing aminoguanidyl, carboxyl or hydroxyl groups were obtained (Table 1 and 3) and their structures were characterized using FT-IR method. The proper catalysts were prepared *via* sorption of Cu(II) ions on these supports. Some parameters of these catalysts and of the catalysts prepared in one-stage aminolysis of terpolymers with guanidine carbonate or aminoguanidine carbonate were compared. They were: hydroquinone conversion degree (LH_2Q), yield of quinone (Y_Q) as a main product and selectivity of the catalysts calculated on this basis (Table 4 and 5, Fig. 5 and 6). The catalysts crosslinked with DVB and subjected to one-stage modification showed the highest activity and selectivity (close to 100 %). In all cases the catalysts with aminoguanidyl groups were more active than those with hydrazine groups not subjected further modification. The results obtained show that the conditions encouraging the formation of N_2O_2 complexes as well as advantageous microenvironment formed by uncomplexed functional groups determine the activity and selectivity of the catalysts investigated.

Key words: crosslinked acrylonitrile terpolymers, aminolysis with hydrazine, supports with aminoguanidyl groups, oxidation catalysts, activity, selectivity.

¹⁾ Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

²⁾ Uniwersytet Wroclawski, Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław.

^{*)} Autor, do którego należy kierować korespondencję; e-mail: bozena.kolarz@pwr.wroc.pl

Katalizatory polimerowe stanowią ważną grupę polimerów specjalnych, ponieważ z ich udziałem wytwarza się aż 90 % produktów przemysłu chemicznego. Oprócz najprostszych typów tego rodzaju katalizatorów kwasowych i zasadowych, modeluje się — na wzór enzymów z grupy metaloprotein — katalizatory metaloorganiczne z koordynującymi jonami metali w centrum aktywnym. Ze względu na łatwość oddzielania produktów reakcji, katalizatorów takich coraz częściej używa się w postaci nie homo- lecz heterogenicznej. Na uwagę zasługują zwłaszcza katalizatory heterogenizowane, w których małowczątkowy kompleks aktywny zostaje przyłączony do nierozpuszczalnego nośnika [1—6], w szczególności do nośnika polimerowego. Polimery stosowane do wiązania kompleksów katalitycznych mają wiele zalet, wynikających z możliwości przyłączania różnych grup zdolnych do koordynacji z jonami metali. Pozwala to na kontrolowanie stężenia metalu, a także na zmianę stężenia grup funkcyjnych wokół powstającego centrum aktywnego w celu wytworzenia korzystnego mikrośrodowiska reakcji [4, 6, 7].

Wiadomo, że doskonałymi katalizatorami reakcji utleniania są katalizatory z grupami aminoguanidynowymi. Otrzymaliśmy je przez aminolizę grup nitrylowych w terpolimerach akrylonitryl/octan winylu/diwinylobenzen (AN/VA/DVB) solami aminoguanidyny w środowisku alkalicznym [8—10]. Reakcji aminolizy towarzyszyła hydroliza grup nitrylowych prowadząca — poprzez grupy amidynowe i amidoaminowe — do powstawania grup karboksylowych, których stężenie może nawet przekraczać stężenie grup aminowych [8]. W warunkach nadmiaru grup karboksylowych w stosunku do aminowych wprowadzane na następnym etapie koordynujące jony Cu(II) tworzą głównie kompleks typu $N_2O_2^{*}$, najkorzystniejszy w przebiegu procesu katalitycznego [8—11]. Stwierdziliśmy też, że w modelowej reakcji utleniania hydrochinonu do *p*-benzochinonu w obecności katalizatorów z immobilizowanymi jonami Cu(II) na nośnikach zawierających grupy aminoguanidynowe, stopień przereagowania sięga 100 % a ponadto uzyskuje się niemal stuprocentową selektywność [8—10]; katalizatory z grupami guanidynowymi są natomiast znacznie mniej selektywne [12]. Porównaliśmy też aktywność katalityczną nośników z grupami aminoguanidynowymi, w których grupy te bądź wprowadzono w reakcji bezpośredniej aminolizy węglanem aminoguanidyny grup nitrylowych w terpolimerach AN/VA/DVB, bądź też metodą dwustopniową w wyniku aminolizy grup nitrylowych diaminami i następnej transformacji tiomocznikiem utworzonych grup aminowych do grup aminoguanidynowych [13, 14]. Okazało się, że znacznie większą aktywność katalityczną oraz selektywność, wykazują katalizatory na nośnikach o podobnej budowie, lecz otrzymanych na drodze jednostopniowej modyfikacji [14].

Celem naszej obecnej, referowanej tu pracy była ocena wpływu budowy chemicznej katalizatorów utlenia-

nia uzyskanych z nośników akrylonitrylowych usiecianych diwinylobenzenem (DVB) oraz triakrylanem lub trimetakrylanem (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (TPMA lub TMPMA), na ich aktywność katalityczną badaną w tejże modelowej reakcji utleniania hydrochinonu do *p*-benzochinonu. Katalizatory z koordynującymi jonami Cu(II) były syntetyzowane z terpolimerów suspensyjnych zawierających grupy nitrylowe — najpierw w reakcji aminolizy tych grup hydrazyną i następnie poprzez transformację grup aminowych tiomocznikiem do grup aminoguanidynowych. Dla porównania otrzymano także grupę nośników modyfikowanych mieszaniną hydrazyny i hydroksyloaminy oraz oparte na nich katalizatory. Według Ishtchenki [15, 16] bowiem, w wyniku takiej modyfikacji włókien poliakrylonitrylowych powstają funkcjonowane nośniki, sieciowane mostkami aminowymi, dobrze sorbujące jony metali.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Otrzymywanie nośników

Sposób bezpośredniego otrzymywania nośnika z grupami aminoguanidynowymi (o symbolu KA31) na drodze aminolizy grup nitrylowych obecnych w terpolimerach AN/VA/DVB węglanem aminoguanidyny opisano uprzednio [8—10].

Nośniki DH2 i DH10 uzyskano w reakcji tychże terpolimerów z nadmiarem roztworu 99-proc. hydrazyny w dioksanie (1:1, v/v), prowadzonej w temperaturze wrzenia mieszaniny o pH = 13,4 w ciągu: DH2 — 2 h, DH10 — 10 h.

Nośnik DH7 otrzymano działając na terpolimer AN/VA/DVB takim samym roztworem hydrazyny w dioksanie w temperaturze pokojowej przez 7 dób.

Próbki nośników oznaczonych symbolem DHA syntetyzowano traktując terpolimer AN/VA/DVB wodną mieszaniną złożoną z 5 g wodzianu hydrazyny, 5,6 g chlorowodoru hydroksyloaminy i 89,4 g wody [15, 16] w temperaturze wrzenia odpowiednio: DHA0,5 — przez 0,5 h, DHA2 — 2 h i DHA6 — 6 h lub w temperaturze pokojowej w ciągu 9 dób (DHA9) albo 13 dób (DHA13).

Modyfikowanie tiomocznikiem grup aminowych w obecności jodku alkilu (nośniki DH2G oraz DH7G) omówiono w [13]. Charakterystykę otrzymanych nośników zawiera tabela 1.

Kopolimery z wielofunkcyjnymi monomerami akrylowymi jako czynnikami sieciującymi otrzymywano w wyniku kopolimeryzacji suspensyjnej triakrylanu (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (seria A) lub trimetakrylanu (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (seria B) (40 % mas.) i akrylonitrylu z dodatkiem (próbka BH3) lub bez VA bądź w terpolimeryzacji TMPMA, DVB i AN

*) Zapis N_2O_2 oznacza, że skoordynowane przez jon Cu(II) są dwa atomy azotu i dwa atomy tlenu.

(seria C) w obecności mieszaniny obojętnych rozpuszczalników (tabela 2) [17].

T a b e l a 1. Charakterystyka nośników otrzymanych z terpolimerów AN/VA/DVB

T a b l e 1. Characteristics of the supports obtained from AN/VA/DVB terpolymers

Symbol	Chłonność wody g/g	Zawartość azotu %	Z _C ^{*)} mmol/g	Z _{NH₂} ^{*)} mmol/g	Z _{COOH} ^{*)} mmol/g	NH ₂ /COOH
DH2 ^{**)}	2,88	9,1	1,5	1,1	0,4	2,8
DH7	2,29	9,4	3,2	2,7	0,5	5,4
DH10 ^{**)}	1,90	11,3	3,7	1,4	2,8	0,5
DH2G	2,16	9,0	2,0	1,3	0,7	1,9
DH7G	1,99	9,9	2,8	1,6	1,3	1,2
DHA0,5 ^{**)}	1,74	11,1	2,2	1,7	0,5	3,4
DHA2 ^{**)}	1,68	11,2	2,8	2,2	0,6	3,7
DHA6 ^{**)}	1,86	10,9	2,6	1,9	0,7	2,7
DHA9	2,26	11,6	3,2	2,4	0,8	3,0
DHA13	1,94	11,6	2,2	1,4	0,8	1,8
KA31	2,2	11,1	4,0	1,4	2,6	0,5

^{*)} Symbole Z_C, Z_{NH₂}, Z_{COOH} oznaczają, odpowiednio, sumaryczne stężenie wszystkich grup funkcyjnych, stężenie grup NH₂ oraz stężenie grup COOH.

^{**)} Próbkę modyfikowaną w temperaturze wrzenia.

Nośniki AH1, AH2, BH1, BH2, CH1 i CH2 uzyskiwano przez aminolizę grup estrowych i nitrylowych w po-

T a b e l a 3. Charakterystyka nośników otrzymanych z kopolimerów usieciowanych wielofunkcyjnymi monomerami

T a b l e 3. Characteristics of the supports obtained from the copolymers, crosslinked with multifunctional monomers

Symbol	Chłonność wody g/g	N %	Z _C ^{*)} mmol/g	Z _{NH₂} ^{*)} mmol/g	Z _{COOH} ^{*)} mmol/g	NH ₂ /COOH
AH1	1,70	7,5	2,9	1,9	1,0	1,9
AH1G	0,78	6,8	3,8	2,3	1,5	1,5
AH2	3,94	7,1	4,6	2,8	1,8	1,6
AH2G	0,82	5,6	5,6	3,7	1,8	2,1
BH1	1,04	7,5	0,4	0,1	0,3	0,3
BH2	2,67	7,6	0,9	0,2	0,7	0,3
BH2G	2,21	6,8	0,8	0,4	0,4	1,0
BH3	3,05	4,7	1,1	0,7	0,4	1,8
BH7	2,33	4,7	1,2	1,0	0,2	5,0
BH10	2,95	4,9	1,2	1,1	0,1	11,0
BH10G	1,62	4,3	1,2	0,3	0,9	0,3
BGW	3,15	4,8	1,0	0,1	0,9	0,1
BAGW	3,06	4,9	1,3	0,4	0,9	0,4
BCN	1,79	5,3	1,3	0,5	0,8	0,6
CH1	1,08	11,8	0,8	0,5	0,3	1,7
CH2	1,12	10,8	1,3	0,8	0,5	1,6

^{*)} Znaczenia symboli Z_C, Z_{NH₂}, Z_{COOH} — por. tabela 1.

Kopolimer B poddawano aminolizie węglanem guanidyny (GW) lub węglanem aminoguanidyny (AGW) w ciągu 20 h w warunkach stosowanych w modyfikacji terpolimeru AN/VA/DVB, w temperaturze wrzenia

T a b e l a 2. Charakterystyka kopolimerów usieciowanych wielofunkcyjnymi monomerami

T a b l e 2. Characteristics of the copolymers crosslinked with multifunctional monomers

Symbol	Monomery	Stopień usieciowania, %	Rozpuszczalniki	R/M, v/v ^{*)}	Chłonność wody, g/g	Porowatość
A1	TMPA, AN	40	cykloheksanol, 2-etyloheksanol 9:1	1	1,26	0,59
A2	TMPA, AN	40	cykloheksanol, 2-etyloheksanol 9:1	2	2,46	0,73
B1	TMPMA, AN	40	cykloheksanol, 2-etyloheksanol 9:1	1	1,18	0,55
B2	TMPMA, AN	40	cykloheksanol, 2-etyloheksanol 9:1	2	2,51	0,74
B3	TMPMA, AN, VA	40	cykloheksanol, 2-etyloheksanol 9:1	2	2,87	0,77
C1	TMPMA, DVB, AN	15 + 8 ^{**)}	cykloheksanol, heksadekan 1:1	1	1,0	0,53
C2	TMPMA, DVB, AN	20 + 8 ^{**)}	cykloheksanol, heksadekan 1:1	1	0,98	0,54

^{*)} R/M, v/v — stosunek objętościowy rozpuszczalników (R) do monomerów (M).

^{**)} Odniesiony do wyjściowego stosunku mieszaniny monomerów.

limerach z nadmiarem hydrazyny, w roztworze dioksanu (1:1 v/v), w temperaturze pokojowej w ciągu 10 h (pH roztworu = 13,4). Próbkę terpolimeru AN/VA/TMPMA oznaczone BH3, BH7 i BH10 poddawano tej reakcji w temperaturze pokojowej przez 3 h — BH3, 7 h — BH7 lub 10 h — BH10 (tabela 3).

Transformacje grup aminowych nośników AH1, AH2, BH2 i BH10 do grup aminoguanidynowych (próbki AH1G, AH2G, BH2G i BH10G, tabela 3) przeprowadzano tiomocznikiem w obecności jodku alkilu [13] bądź cyjanamidem (BCN) wg [18].

mieszaniny reakcyjnej [8]. Charakterystykę otrzymanych nośników (BGW i BAGW) również zestawiono w tabeli 3.

Otrzymywanie katalizatorów

Katalizatory uzyskiwano w wyniku sorpcji przez nośniki jonów miedzi z roztworu Cu(CH₃COO)₂ (5 · 10⁻³ mol/dm³, bufor octanowy pH = 5,0), dobierając warunki sorpcji tak, aby stężenie zasorbowanych jonów Cu(II) zawierało się w przedziale 0,10—0,25 mmol/g.

Metody badań nośników

Metody oznaczania chłonności wody, stężenia grup aminowych i karboksylowych oraz zawartości azotu przedstawiono w [8]. Porowatość próbek określano metodą opisaną w [17]. Widma FT-IR nośników rejestrowano (w Fizykochemicznym Laboratorium Analizy Instrumentalnej Politechniki Wrocławskiej) za pomocą spektrometru Perkin-Elmer System 2000 z zastosowaniem programu „Spectrum”. Badane próbki miały postać tabletek prasowanych z KBr.

Badanie aktywności katalizatorów

Modelową reakcję utleniania hydrochinonu (H_2Q) do *p*-benzochinonu (Q) prowadzono metodą statyczną w pojemnikach polietylenowych. Odważoną próbkę katalizatora w takiej ilości, aby zachować stosunek jonów $Cu(II)$ w katalizatorze do H_2Q równy 1:10, spęczniano przez 30 min w 20 cm^3 roztworu nadtlenu wodoru ($5,62 \cdot 10^{-2}$ mol/ dm^3) w obecności buforu octanowego o $pH = 5,0$. Następnie do uzyskanego układu dodawano taką samą objętość roztworu hydrochinonu o stężeniu $4 \cdot 10^{-3}$ mol/ dm^3 i wytrząsano w ciągu 80 min (350 cykli/min) w temp. 35 °C. Przebieg reakcji utleniania rejestrowano metodą spektrofotometrii UV-VIS [$\lambda = 246$ nm (Q) i 289 nm (H_2Q)] wyznaczając stężenie nieprzereagowanego hydrochinonu oraz powstającego *p*-benzochinonu. Na podstawie wyznaczonych stężeń obliczano stopień przereagowania hydrochinonu (L_{H_2Q}), wydajność *p*-benzochinonu (Y_Q) i selektywność reakcji (S) ($S = Y_Q/L_{H_2Q}$) [8—10].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

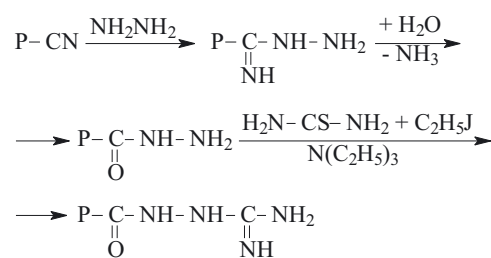
Charakterystyka nośników

Nośniki sieciowane diwinylobenzenem

Przeprowadzone uprzednio [8, 12] badania aktywności katalizatorów z grupami aminoguanidynowymi i guanidynowymi otrzymywanymi w wyniku bezpośredniej aminolizy solami amin grup nitylowych obecnych w terpolimerach AN/VA/DVB dowodzą, że jedynie katalizatory oparte na nośnikach z grupami aminoguanidynowymi wykazują dużą aktywność i prawie stuprocentową selektywność w modelowej reakcji utleniania hydrochinonu do *p*-benzochinonu. Natomiast katalizatory, których otrzymywanie obejmowało etap aminolizy grup nitylowych prowadzonej przy użyciu diamin oraz kolejny etap transformacji utworzonych grup aminowych do guanidynowych w reakcji z tiomocznikiem prowadzonej w obecności jodku alkilu, charakteryzują się małą selektywnością [14].

Niezależnie od długości łańcucha ligandu wprowadzonego na drodze aminolizy różnymi diamini, a tym samym jego ruchliwości (określenie „ligand” oznacza w tym artykule grupę funkcyjną wraz z łączni-

kiem wiążącym ją z polimerem) zaobserwowaliśmy w poprzednich badaniach niewielki stopień przereagowania substratu i brak selektywności katalizatora. Poszukując przyczyn tego zjawiska, rozszerzyliśmy obecnie zakres badań o produkty otrzymywane w wyniku również dwuetapowej modyfikacji tego samego terpolimeru — AN/VA/DVB — poprzez działanie w różnych warunkach na etapie aminolizy wyłącznie hydrazyną (zatem najprostszą diaminią pozbawioną fragmentu łącznikowego) i następnej (podobnie jak poprzednio) transformacji układem tiomocznik/jodek alkilu w obecności trietyloaminy jako katalizatora (schemat A).



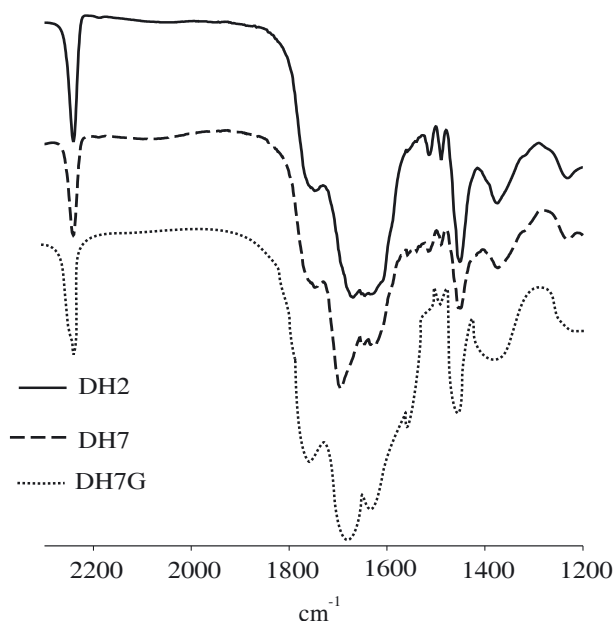
gdzie: P — fragment kopolimeru

Schemat A. Reakcja dwustopniowego przekształcenia grup nitylowych w terpolimerze AN/VA/DVB w grupy aminoguanidynowe; P — fragment terpolimeru

Scheme A. Scheme of the reaction of two-stage conversion of nitrile groups of AN/VA/DVB terpolymer to aminoguanidyl groups; P — terpolymer fragment

Nieliczne prace, opublikowane w ostatnich latach na świecie dotyczą aminolizy hydrazyną grup nitylowych we włóknistych [15, 16, 19] i usieciowanych [20, 21] kopolimerach zawierających mery akrylonitrylu. Opisane tam przebiegi reakcji nie są jednak jednoznaczne, ponieważ transformacja ta jest ściśle zależna od warunków jej prowadzenia. Długi czas reakcji, wysoka temperatura oraz $pH > 7$ sprzyjają sieciowaniu zarówno wewnątrzcząsteczkowemu, jak i międzycząsteczkowemu [15, 19].

Charakterystykę otrzymanych przez nas nośników AN/VA/DVB modyfikowanych hydrazyną przedstawia tabela 1. Warunki aminolizy hydrazyną są łagodniejsze w porównaniu z warunkami transformacji grup nitylowych innymi diamini [13]. Jak już bowiem podano w części doświadczalnej, aminolizę stężonymi roztworami hydrazyny w dioksanie (1:1) można prowadzić w temperaturze pokojowej — po upływie 7 dób stężenie grup aminowych w tak otrzymanej próbce DH7 było ponad dwukrotnie większe niż w próbce DH2 modyfikowanej wrzącym roztworem hydrazyny w dioksanie w ciągu 2 h. W obydwu tych wariantach stężenie grup karboksylowych powstających w wyniku hydrolizy grup amidowych jest małe. Natomiast jeżeli aminoliza jest prowadzona w temperaturze wrzenia przez 10 h znacznie zwiększa się liczba grup karboksylowych, ale



Rys. 1. Widma FT-IR terpolimeru AN/VA/DVB po aminolizie hydrazyną (próbki DH2, DH7) i po następnej reakcji z tiomocznikiem (próbka DH7G)

Fig. 1. FT-IR spectra of AN/VA/DVB terpolymer after aminolysis with hydrazine (samples DH2, DH7) and subsequent reaction with thiourea (sample DH7G)

maleje chłonność wody na skutek reakcji sieciowania międzycząsteczkowego (DH10) [8].

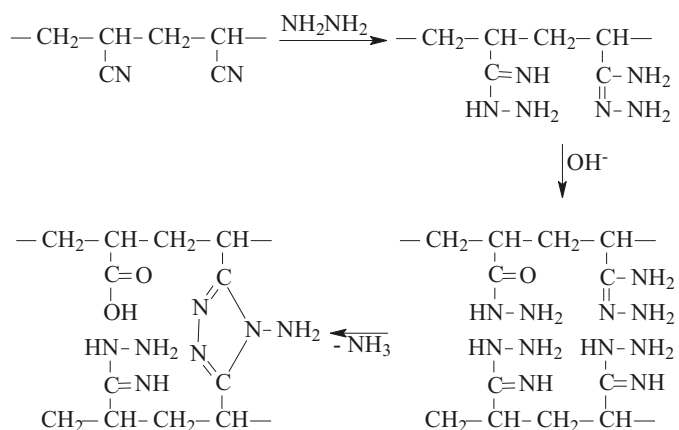
Na podstawie analizy spektroskopowej FT-IR syntetyzowanych próbek nośników próbowaliśmy wyjaśnić różnice ich właściwości. Na rysunku 1 przedstawiono widma IR próbek DH2 i DH7. Na widmie próbki DH7 jest widoczny wyraźny pik przy 1695 cm^{-1} , którego odpowiednika brak na widmie próbki DH2. Pik ten był zauważony uprzednio w produktach modyfikowanych hydrazyną [21–23]. Autorzy tych prac uważają, że pik ten jest związany z występowaniem drgań walencyjnych grup $\text{C}=\text{N}$ i pojawia się w obszarze $1695\text{--}1587\text{ cm}^{-1}$. Zhang [19] nie odnotował takiego pików w widmie włókna poliakrylonitrylowego po aminolizie hydrazyną w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej, natomiast na widmie modyfikowanego hydrazyną kopolimeru AN/DVB, przedstawionym w [21] jest ono wyraźne. Kształt widma FT-IR w tym zakresie wynika z nakładania się pasma amidowego A-II, które jest efektem nożycowych drgań deformacyjnych w płaszczyźnie δ_{NH_2} i w związkach chemicznych w stanie stałym powinno leżeć w zakresie częstotliwości $1650\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$.

Pasma drgań walencyjnych $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ w amidach (A-I) w stanie stałym i w roztworach stężonych występuje w przedziale $1670\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$. Rozerwanie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych powoduje, że pasmo to przesuwa się w kierunku większych częstotliwości do obszaru $1715\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ i więcej, jeżeli są to amidy podstawione [24]. Pasma 1695 cm^{-1} w nośniku DH7 może być związane z obecnością wolnych, niezwiązanych

wiązaniem wodorowym grup karboksylowych lub niezhydrolizowanych grup estrowych merów VA w terpolimerach AN/VA/DVB.

Analiza porównawcza widm FT-IR niemodyfikowanych hydrazyną terpolimerów AN/VA/DVB [19, 21–23, 25] prowadzi do wniosku, że pasmo 1695 cm^{-1} pochodzi od drgań walencyjnych grupy karbonylowej związanej z estrem (VA) oraz od licznych ugrupowań amidynowych.

Spośród prezentowanych w [15, 19, 21] schematów przebiegu reakcji aminolizy hydrazyną kopolimerów akrylonitrylu najbardziej prawdopodobny jest przebieg podany przez Zhanga i in. [19] (schemat B). Przedstawione przez niego widmo włókna poliakrylonitrylowego modyfikowanego hydrazyną (rys. 1a w pracy [19]) jest podobne do widma otrzymanego przez nas nośnika DH2.



Schemat B. Aminoliza hydrazyną grup nitylowych w kopolimerach AN [19]

Scheme B. Scheme of aminolysis of AN copolymers nitrile groups with hydrazine [19]

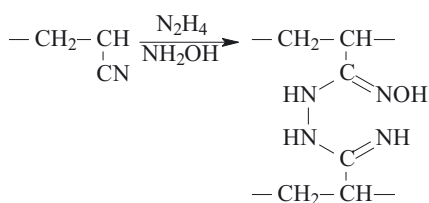
Aminoliza grup nitylowych solami guanidyny i aminoguanidyny zachodzi tylko w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej po czasie nie krótszym niż 10–20 h [8]. W nośnikach uzyskanych w wyniku aminolizy terpolimerów AN/VA/DVB węglanem aminoguanidyny (KA-31) stwierdza się większe stężenie grup karboksylowych, zatem na ogół większą chłonność wody niż w analogicznych kopolimerach modyfikowanych hydrazyną (tabela 1).

Po przyłączeniu do nośników tiomocznika i transformacji hydrazynowej grupy aminowej do aminoguanidynowej (DH2G i DH7G) następuje zmniejszenie hydrofilowości nośników. Zjawisko to zachodzi pomimo zwiększenia stężenia grup karboksylowych następującego w wyniku ubocznych reakcji sieciowania, prowadzących do układów cyklicznych [19].

Obserwowany wzrost stężenia azotu po przekształceniu grup aminowych w aminoguanidynowe (próbka

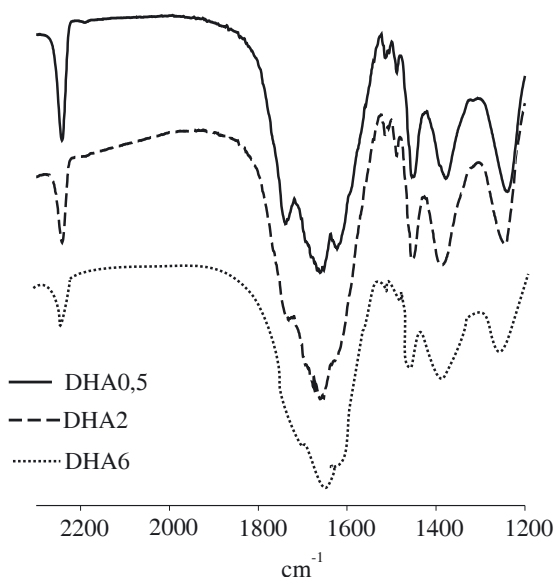
DH7G) jest niewielki, proporcjonalny do stężenia zmodyfikowanych grup. Na widmie FT-IR próbki DH7G jest widoczne dalsze nakładanie się pasm, a pik przybiera kształt charakterystyczny dla pochodnych aminoguanidynowych (dwa maksima — przy 1635 i 1670 cm^{-1}) [13]. Należy zaznaczyć, że po transformacji grup aminowych do grup aminoguanidynowych widma odpowiadające próbkom DH2G i DH7G są identyczne.

Odrębną grupę stanowią nośniki otrzymane z takiego samego terpolimeru AN/VA/DVB w wyniku aminolizy grup nitylowych mieszaniną hydroksyloaminy i hydrazyny (1:1). Według Ishtchenki [15] w takich warunkach następuje sieciowanie za pomocą mostków hydrazynowych (schemat C), a następnie utworzenie chelatu z jonami metali. Jak już wspomniano, tę reakcję aminolizy prowadziliśmy bądź w temperaturze wrzenia roztworu amin, bądź też w temperaturze pokojowej. Nośniki modyfikowane w temperaturze pokojowej (próbki DHA9 i DHA13) charakteryzowały się nieco



Schemat C. Sieciowanie mieszaniną hydrazyny i hydroksyloaminy polimerów z grupami nitylowymi [15]

Scheme C. Crosslinking of the polymers, containing nitrile groups, with hydrazine and hydroxylamine mixture [15]



Rys. 2. Widma FT-IR terpolimeru AN/VA/DVB po aminolizie mieszaniną hydrazyny i hydroksyloaminy w temperaturze wrzenia (próbki DHA0,5, DHA2 i DHA6)

Fig. 2. FT-IR spectra of AN/VA/DVB terpolymer after aminolysis with hydrazine and hydroxylamine mixture (samples DHA0,5, DHA2, DHA6)

większą chłonnością wody niż próbki poddane aminolizie w temperaturze wrzenia mieszaniny (DHA0,5, DHA2 i DHA6, tabela 1). Większe jest również stężenie grup funkcyjnych w nośniku DHA9, natomiast po dłuższym czasie reakcji w temperaturze pokojowej widoczne są efekty sieciowania międzycząsteczkowego (DHA13) — nośnik ten chłonie mniej wody niż próbka DHA9 i zawiera mniej grup NH_2 , a charakteryzuje się taką samą zawartością azotu.

Z widma FT-IR nośników DHA0,5, DHA2 i DHA6 (rys. 2) w zakresie 1695—1550 cm^{-1} wynika nagromadzenie grup aminowych i iminowych, pasmo to jest bowiem wynikiem nakładania się pasm pochodzących z grup aminowych (1550—1620 cm^{-1}) i iminowych (1695—1585 cm^{-1}) [23]. Efektem przedłużania czasu modyfikacji jest jedno szerokie pasmo pochodzące z dodatkowego nałożenia pasma odpowiadającego drganiom walencyjnym grupy karbonylowej (1739 cm^{-1}). Widma nośników modyfikowanych bądź we wrzącej mieszaninie reakcyjnej (rys. 2), bądź też w temperaturze pokojowej są bardzo podobne do siebie.

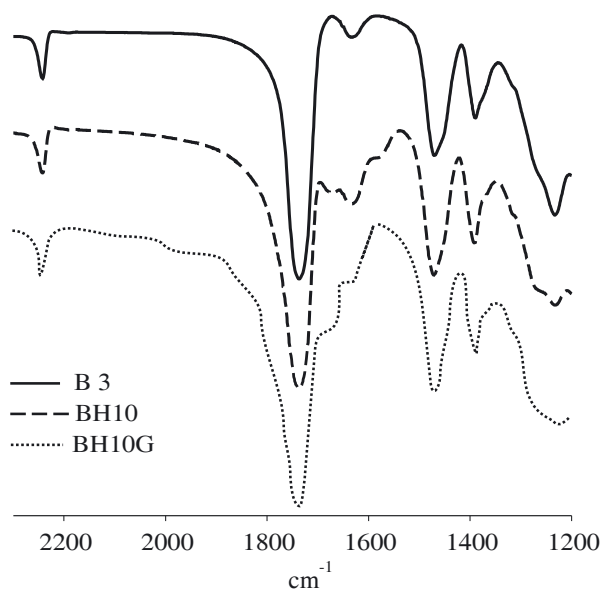
Nośniki sieciowane z udziałem wielofunkcyjnych monomerów akrylanowych

Drugą grupę kopolimerów akrylonitrylu i terpolimerów zawierających również mery octanu winylu otrzymano z udziałem dwóch środków sieciujących: triakrylanu lub trimetakrylanu (1,1,1)-trihydroksymetylopropanu (por. tabela 2). Prowadzenie polimeryzacji w obecności obojętnych rozpuszczalników spowodowało, że otrzymane produkty miały strukturę ekspandowanego żelu (A) lub jawnie porowatą (B) [17, 26].

Aminoliza tego rodzaju nośników roztworem hydrazyny w dioksanie w temperaturze pokojowej w ciągu 10 h (pH = 13,4) prowadzi do transformacji grup nitylowych w merach akrylonitrylu z utworzeniem pochodnych *N*-alkiloamidowych. Powoduje ona także hydroлизę grup estrowych triakrylanów, w wyniku czego powstają pochodne amidynowe i amidowe, a także grupy karboksylowe i hydroksylowe [26]. Z kopolimerów usieciowanych TPA uzyskuje się nośniki o strukturze żelowej, z dużą zawartością grup funkcyjnych. Stężenie tych grup ulega zwiększeniu wówczas, gdy monomery polimeryzują się w obecności dwukrotnie większej objętości obojętnych rozpuszczalników w stosunku do objętości monomerów (próbki AH1 i AH2, por. tabele 2 i 3). Stosunek liczby grup aminowych do liczby grup karboksylowych w nośnikach usieciowanych TPA był większy od 1.

Kopolimer B1, sieciowany TMPMA i otrzymany w warunkach małego stężenia obojętnych rozpuszczalników (R/M = 1:1, por. tabela 2), praktycznie biorąc nie ulega aminolizie hydrazyną w temperaturze pokojowej. Stężenia grup funkcyjnych w nośnikach BH2 oraz BH3 również są niewielkie (tabela 3).

Nośniki BH3 i BH7 modyfikowano w czasie krótszym (odpowiednio 3 i 7 h) niż BH10 (10 h), a mimo to



Rys. 3. Widma FT-IR terpolimeru AN/VA/TMPMA (B3) po aminolizie hydrazyną (próbka BH10) i po modyfikowaniu tio-mocznikiem (próbka BH10G)

Fig. 3. FT-IR spectra of AN/VA/TMPMA (B3) terpolymer after aminolysis with hydrazine (support BH10) and modification with thiourea (BH10G)

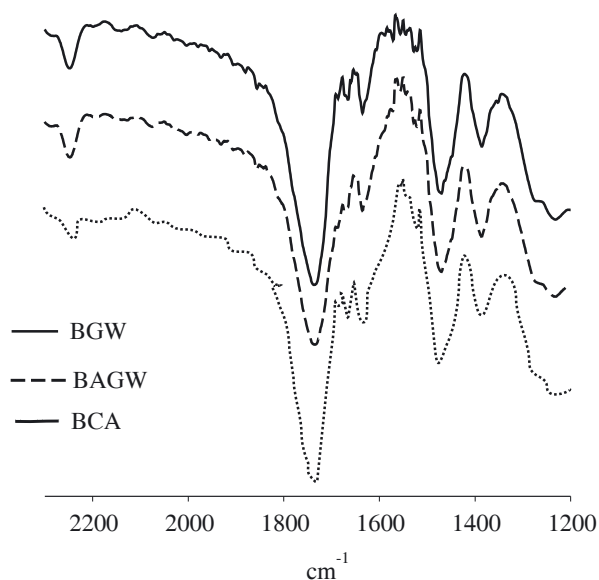
właściwości nośników BH3, BH7 i BH10 są podobne, tak więc przedłużanie czasu reakcji ponad 7 h nie jest potrzebne. Podobnie, niewielki jest stopień modyfikacji nośników usieciowanych TMPMA i DVB, o bardzo małej chłonności wody (CH1 i CH2, tabela 3). W tym przypadku łagodne warunki reakcji powodują, że stosunek $\text{NH}_2/\text{COOH} > 1$.

Na widmie FT-IR nośnika BH10 (rys. 3) widoczny jest szeroki pik (1735 cm^{-1}), charakterystyczny dla polimerów usieciowanych wielofunkcyjnymi akrylanami. Odpowiada on drganiom walencyjnym grupy karbonylowej obecnej w ugrupowaniach estrowych. Zmiany widma w zakresie $1630\text{--}1665 \text{ cm}^{-1}$, związane z pojawieniem się I pasma amidowego (A-I, drgania grup $\text{C}=\text{N}$ i $=\text{NH}$) są niewielkie, co można tłumaczyć dużym stężeniem (40 %) merów pochodzących z wielofunkcyjnego monomeru.

W czterech nośnikach z serii A i B z grupami hydrazynowymi dokonano transformacji tych grup do ugrupowań aminoguanidynowych, otrzymując próbki AH1G, AH2G, BH2G i BH10G. W wyniku tego przekształcenia zamiast spodziewanego wzrostu hydrofilowości nośników nastąpiło wyraźne ograniczenie chłonności wody i zmniejszenie zawartości azotu (tabela 3). Obserwacje te sugerują znaczny udział w badanym procesie reakcji sieciowania poprzez grupy aminowe z wydzielaniem amoniaku. Możliwość taką rozważał Zhang [19] (por. schemat B). Na odpowiednich widmach FT-IR pojawiają się w zakresie $1630\text{--}1665 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 3) charakterystyczne piki świadczące o obecności grup aminoguanidynowych. Dowodzi to istnienia w nośnikach skom-

plikowanej sieci z dodatkowymi mostkami hydrazynowymi, niezmodyfikowanymi grupami amidynowymi, hydrazynowymi i aminoguanidynowymi.

W celach porównawczych zmodyfikowano terpolimer B3 węglanem guanidyny (GW) bądź aminoguanidyny (AGW) w warunkach opisanych w [8]. Grupy hydrazynowe w nośniku BH10 poddano transformacji cyjanamidem do grup aminoguanidynowych [18] uzyskując próbkę BCN. Właściwości tych nośników zestawiono w tabeli 3. Mimo długiego czasu reakcji (20 h) w temperaturze wrzenia roztworów GW lub AGW, stopień przemiany jest niewielki. W nośnikach BGW i BAGW stosunek grup aminowych do karboksylowych jest dużo mniejszy od jedności, podobnie jak to ma miejsce w terpolimerach AN/VA/DVB modyfikowanych solami aminoguanidyny (próbka K-31, por. tabela 3).



Rys. 4. Widma FT-IR terpolimeru AN/VA/TMPMA aminolizowanego węglanem guanidyny (BGW), węglanem aminoguanidyny (BAGW) oraz po aminolizie hydrazyną i przyłączeniu cyjanamidu (BCN)

Fig. 4. FT-IR spectra of AN/VA/TMPMA terpolymer after aminolysis with guanidine carbonate (BGW), aminoguanidine carbonate (BAGW) and after aminolysis with hydrazine and cyanamide addition (BCN)

Zawartość azotu i grup karboksylowych w próbce BCN wyraźnie zwiększyła się w porównaniu z wyjściową próbką BH10, a stosunek NH_2/COOH stał się mniejszy od 1 (tabela 3). Widma FT-IR nośników BGW, BAGW i BCN są do siebie podobne, minimalne zaś różnice wynikają z dużej intensywności pasma pochodzącego od grup karbonylowych TMPMA (1735 cm^{-1}) (rys. 4).

Aktywność katalizatorów

Udowodniliśmy [8—10], że korzystne w reakcji utleniania hydrochinonu do *p*-benzoquinonu (reakcja mode-

lowa) jest istnienie izolowanych centrów aktywnych typu N2O2, tworzonych przez grupy aminowe i karboksylowe oraz powstawanie hydrofilowego mikrośrodowiska nieskompleksowanych grup funkcyjnych.

Aby uzyskać niewielki stopień podstawienia takich grup (0,1—0,2 mmol/g) opracowaliśmy odpowiednie warunki sorpcji jonów Cu(II) z roztworu octanu miedzi przez omówione tu nośniki. Aktywność katalizatorów opartych na nośnikach z terpolimeru AN/VA/DVB zawierających niewielkie (w porównaniu ze stężeniem grup funkcyjnych) ilości skoordynowanych jonów Cu(II) przedstawiono w tabeli 4. Wolne, nieskoordynowane z tymi jonami grupy funkcyjne, których stężenie jest 10—20 razy większe od stężenia centrów aktywnych, tworzą, podobnie jak to ma miejsce w enzymach, korzystne mikrośrodowisko reakcji.

Tabela 4. Aktywność katalizatorów otrzymanych z terpolimerów AN/VA/DVB

Tabela 4. Activity of the catalysts obtained from AN/VA/DVB terpolymers

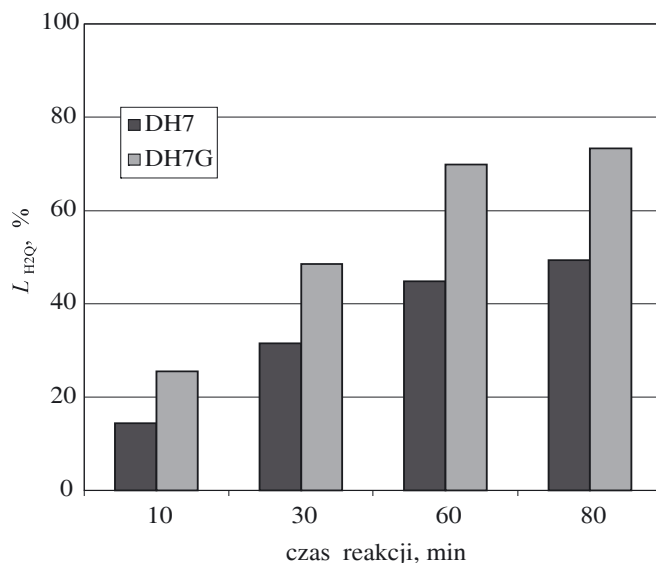
Symbol nośnika katalizatora	Sorpcja Cu(II) mg/g	Stężenie Cu(II) mmol/g	$L_{H_2Q}^*)$, %	$Y_Q^*)$, %	$S^*)$, %
DH2	7,0	0,11	56,8	31,9	56
DH7	15,8	0,25	49,7	32,6	66
DH10 ^{**}	12,1	0,19	28,7	22,2	77
DH2G	6,8	0,11	65,2	40,9	62
DH7G	10,0	0,16	73,4	52,9	72
DA ^{**}	36,8	0,58	17,0	7,4	44
DHA0,5	9,6	0,15	43,1	25,0	58
DHA2	12,5	0,20	36,0	19,3	54
DHA6	11,2	0,18	25,8	13,5	47
DHA9	13,7	0,21	27,2	19,4	71
DHA13	7,9	0,12	41,6	25,0	60
KA31 ^{**}	12,1	0,19	99,5	96,7	97

^{*)} L_{H_2Q} — stopień przereagowania hydrochinonu; Y_Q — wydajność katalizatora; S — selektywność katalizatora.

^{**}) Według [8].

Katalizatory z grupami hydrazynowymi cechuje mała aktywność katalityczna i mała selektywność. Katalizator DH7 nie wykazuje większej aktywności katalitycznej niż DH2 pomimo większej zawartości grup aminowych; przyczyną takiego zjawiska może być większe stężenie kompleksów Cu(II) w DH7 (por. tabela 4).

Po transformacji grup aminowych do aminoguanidynowych (np. DH7 → DH7G) zwiększają się wartości L_{H_2Q} i S katalizatorów w modelowej reakcji utleniania (rys. 5). W porównaniu z katalizatorami otrzymanymi z nośników uzyskiwanych bezpośrednio w wyniku aminolizy solami aminoguanidyny (np. KA-31) selektywność np. DH7G jest jednak znacznie mniejsza i wynosi tylko 60—70 %. Jest to związane z tworzeniem się w tym drugim przypadku następczych produktów utleniania [np. Q(OH)₂], które są znacznie lepiej sorbowane przez katalizator niż substrat i powodują tym samym



Rys. 5. Stopień przereagowania hydrochinonu (L_{H_2Q}) w reakcji katalizowanej przez DH7 i DH7G w funkcji czasu reakcji (t)

Fig. 5. Hydroquinone conversion degree (L_{H_2Q}) in the reaction catalyzed by DH7 or DH7G versus reaction time (t)

blokowanie centrum aktywnego [8]. Katalizatory DH2G i DH7G wykazują dość zbliżone wartości Y_Q , przy tym znacznie większe od aktywności katalizatorów z dłuższymi ligandami, powstającymi po aminolizie grup nitrylowych nośników uzyskiwanych w wyniku aminolizy grup nitrylowych kopolimeru AN/VA/DVB wyższymi diaminami [14].

Słabo zaznaczonymi właściwościami katalitycznymi charakteryzują się katalizatory nie zawierające grup aminoguanidynowych, zdolne wg Ishtchenki do koordynacji z jonami Cu(II) kosztem grup iminowych występujących w mostkach międzyłańcuchowych [15]. Katalizatory takie dobrze sorbują jony Cu(II) (tabela 4, grupa DHA), a koordynacja zachodzi prawdopodobnie głównie przez atomy azotu jako N3O a nawet N4. Przyczyną małej wartości Y_Q katalizatorów DHA może być także małe stężenie grup karboksylowych oraz duża sztywność mostków sieciujących, utrudniające tworzenie aktywnych kompleksów N2O2.

Katalizator DA na nośniku otrzymanym metodą aminolizy terpolimeru AN/VA/DVB samą hydroksyloaminą [27] nie wykazuje, praktycznie biorąc, właściwości katalitycznych.

Aktywność katalizatorów otrzymanych z kopolimerów lub terpolimerów usieciowanych monomerami wielofunkcyjnymi zestawiono w tabeli 5. Katalizatory sieciowane TMPA (seria A), o strukturze żelowej, pomimo dużej liczby wolnych grup funkcyjnych po sorpcji jonów Cu(II), wykazują bardzo małe wartości L_{H_2Q} i Y_Q niezależnie od tego czy Cu(II) koordynuje grupę hydrazynową (AH1, AH2), czy też aminoguanidynową (AH1G, AH2G). Wiąże się to z utrudnioną dyfuzją produktów z żelu.

T a b e l a 5. Aktywność katalizatorów otrzymanych z kopolimerów sieciowanych wielofunkcyjnymi monomerami (symbole por. tabela 4)

T a b l e 5. Catalytic activity of the catalysts obtained from the copolymers crosslinked with multifunctional monomers

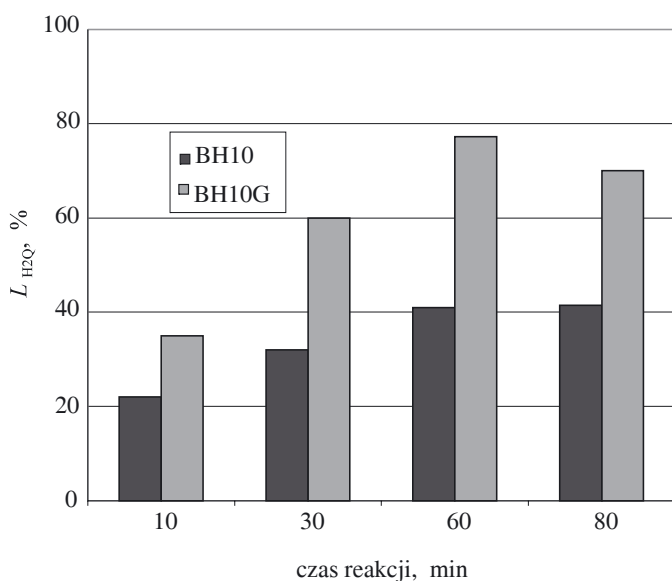
Symbol nośnika katalizatora	Sorpcja Cu(II) mmol/g	L_{H_2Q} , %	Y_Q , %	S , %
AH1	0,19	21,4	16,3	76
AH1G	0,15	23,7	22,2	94
AH2	0,18	12,8	10,6	83
AH2G	0,12	23,3	19,2	82
BH2G	0,12	44,0	35,7	81
BH10	0,11	40,9	30,5	75
BH10G	0,11	72,0	60,9	98
BH10G ^{*)}	0,11	50,6	43,7	86
BH10G ^{**)}	0,11	30,8	23,9	78
BGW	0,04	60,6	56,7	94
BAGW	0,15	92,8	61,9	67
BCN	0,13	96,5	59,3	61
CH2	0,15	35,6	28,0	79

^{*)} Powtórne zastosowanie katalizatora w reakcji utleniania.

^{**)} W reakcji utleniania katalizator użyto po raz trzeci.

W grupie katalizatorów sieciowanych TMPMA (seria B) z zachowaną po modyfikacjach strukturą jawnie porowatą, katalizatory z grupami aminoguanidynowymi (np. BH10G) przewyższają aktywnością katalityczną próbki z grupami hydrazynowymi (BH10) (rys. 6).

Ponadto, w całej grupie B obserwuje się dość dużą selektywność reakcji (por. tabela 5). Po 60 min utleniania katalizator BH10G powoduje przereagowanie hydrochinonu w 77 % z selektywnością 89 %. Po powtórnym



Rys. 6. Stopień przereagowania hydrochinonu (L_{H_2Q}) w reakcji katalizowanej przez BH10 i BH10G w funkcji czasu reakcji (t)

Fig. 6. Hydroquinone conversion degree (L_{H_2Q}) in the reaction catalyzed by BH10 or BH10G versus reaction time (t)

użyciu katalizatora następuje zmniejszenie wydajności reakcji utleniania o ok. 28 % (BH10G^{*)}), po trzykrotnym jego zastosowaniu (BH10G^{**)}) maleje ona do poziomu 40 % wartości początkowej, ale wartość S jest podobna (tabela 5).

Katalizatory oparte na terpolimerach C (usieciowanych TMPMA i DVB) mają niewielką wartość L_{H_2Q} , co wiąże się ze sztywną strukturą ich sieci (por. próbka CH2, tabela 5).

Jak już wspomniano grupy guanidynowe do usieciowanych kopolimerów można wprowadzić przez transformację cyjanamidem grup aminowych w modyfikowanych polimerach [18]. Reakcji tej poddano terpolimer BH10 uzyskując nośnik, a następnie — odpowiedni katalizator charakteryzujący się bardzo dużą wartością L_{H_2Q} , lecz ograniczoną selektywnością (por. próbka BCN w tabeli 5) — wyraźnie mniejszą niż w przypadku zastosowania katalizatora BH10G.

Katalizator na nośniku BAGW uzyskanym w wyniku aminolizy grup nitrylowych zawartych w terpolimerze AN/VA/TMPMA węglanem aminoguanidyny wykazuje bardzo dużą aktywność katalizatora, jednak selektywność jego wynosi tylko 67 % (tabela 5) i jest mniejsza niż osiągnięta pod wpływem katalizatorów otrzymanych z terpolimerów AN/VA/DVB (por. próbka KA31 w tabeli 4). Modyfikacja terpolimeru AN/VA/TMPMA przeprowadzona węglanem guanidyny (próbka BGW) powoduje zmniejszenie wartości L_{H_2Q} i Y_Q odpowiedniego katalizatora w porównaniu z próbką BAGW (tabela 5).

Z analizy widm EPR charakteryzujących katalizatory z grupami aminoguanidynowymi (seria BHG), w których stosunek $NH_2/COOH < 1$, wynika, że jon Cu(II) koordynuje 2 atomy azotu tworząc kompleksy N_2O_2 , a w przypadku katalizatorów na nośnikach z grupami hydrazynowymi (seria BH) powstają głównie kompleksy N_3O [28]. Doświadczenia te potwierdzają wnioski sformułowane na podstawie naszych poprzednich badań, że najefektywniejszym kompleksem katalitycznego utleniania jest kompleks N_2O_2 , powstający w warunkach dużego stężenia grup karboksylowych [8].

PODSUMOWANIE

Dwuetałowa metoda polegająca na aminolizie hydrazyną grup nitrylowych w usieciowanych terpolimerach akrylonitrylu i następnej transformacji grup aminowych tiomocznikiem w obecności jodku alkilu stanowi reakcję alternatywną w stosunku do jednoetapowej aminolizy solami aminoguanidyny. Jednostopniowa modyfikacja wymaga jednak długiego czasu ogrzewania (ok. 20 h) w temperaturze wrzenia mieszaniny, podczas gdy etap aminolizy diamina może przebiegać w temperaturze pokojowej. Drugi etap — transformacja tiomocznikiem do grupy aminoguanidynowej — także nie wymaga ostrych warunków, dzięki czemu stopień następnej (po aminolizie hydrazyną) reakcji hydrolizy pochod-

nych *N*-alkiloamidowych i amidynowych do grup karboksylowych jest tu niewielki (stosunek $\text{NH}_2/\text{COOH} > 1$), podczas gdy w bezpośredniej aminolizie węglanem guanidyny stosunek ten nie przekracza 1.

Stwierdziliśmy jednak, że aminoliza hydrazyną zatrzymuje się częściowo na etapie pochodnych amidynowych a także komplikuje ją sieciowanie kosztem grup reaktywnych. W przypadku nadmiaru grup karboksylowych w nośnikach łatwo powstają kompleksy typu N_2O_2 , natomiast w razie niedomiaru — kompleksy typu N_3O [8—10].

Spodziewaliśmy się, że zmniejszenie stężenia grup karboksylowych w nośnikach wpłynie korzystnie na aktywność katalizatorów. Okazało się jednak, że jedynie zastosowanie w reakcji utleniania katalizatorów o dużym stężeniu grup karboksylowych otrzymanych na drodze aminolizy terpolimerów AN/VA/DVB solami aminoguanidyny pozwala na uzyskanie dużej wydajności i selektywności utleniania w szerokim zakresie obciążenia jonami Cu(II) [8—10]. Katalizatory, w których nośniki modyfikowano dwustopniowo wykazują mniejszą aktywność katalityczną i selektywność.

Jak wynika z badań, nie tylko nadmiar grup karboksylowych jest warunkiem decydującym o przydatności katalizatorów, lecz ważna jest także budowa nośników określająca ich porowatość i hydrofilowość. Katalizator na nośniku sieciowanym TMPMA o budowie porowatej, aminolizowany węglanem aminoguanidyny odznacza się dużą aktywnością, lecz mniejszą selektywnością niż katalizatory na nośnikach sieciowanych DVB, mimo że stosunek grup funkcyjnych jest w obu przypadkach < 1 . Prawdopodobnie duży wpływ na aktywność i selektywność katalizatorów mają także następujące czynniki: stopień modyfikacji nośnika, liczba grup tworzących centrum aktywne i stężenie wolnych grup funkcyjnych nie tworzących kompleksów z jonami Cu(II) . Stężenie centrów aktywnych nie może być zbyt duże, ponieważ kompleksy silnie oddziałują na siebie. Z drugiej jednak strony, niewielkie stężenie grup funkcyjnych uniemożliwia powstawanie kompleksów, co jest spowodowane małą labilnością ligandów w usieciowanych polimerach. Ponadto, w przypadku niskiego stopnia modyfikacji liczba wolnych grup funkcyjnych może okazać się niewystarczająca do wytworzenia korzystnego, hydrofilowego mikrośrodowiska reakcji, charakterystycznego w układach katalizowanych enzymami.

Tak więc, o skuteczności katalizy, w tym także dużej selektywności katalizatora, decydują warunki sprzyjające powstawaniu kompleksu N_2O_2 , jak również korzystne mikrośrodowisko wytwarzane przez wolne, nieskompleksowane grupy funkcyjne.

Praca wykonana w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Informatyzacji T09B 014 24.

LITERATURA

- Owsik I., Kolarz B. N.: *Wiad. Chem.* 2003, **57**, 20.
- Praca zbiorowa: „Synthesis and Separation using Functional Polymers” (red. Sherrington D. C., Hodge P.), Wiley, Chichester 1988.
- Bekturov E. A., Kudaibergenov S. E.: „Catalysis by Polymers”, Huthing & Wepf. 1996.
- Praca zbiorowa: „Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis” (red. Buchmeister M. R.), Wiley, VCH 2003.
- Cavani F., Trifiro F.: *Catal. Today* 1997, **34**, 269.
- Kopylova V. D.: *Solv. Extr. Ion Exch.* 1998, **16**, 267.
- Kaliyappan T., Kaannan P.: *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 343.
- Owsik I.: „Anionity z ligandami guanidynowymi kompleksowanymi metalem jako katalizatory reakcji utleniania”, Praca doktorska, Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej 2003.
- Owsik I., Kolarz B. N.: *J. Mol. Catal., A: Chem.* 2002, **178**, 63.
- Owsik I., Kolarz B. N.: *Catal. Today* 2004, **91—92**, 199.
- Kolarz B. N., Jezierska J., Bartkowiak D., Gontarczyk A.: *React. Polym.* 1994, **23**, 53.
- Jakubiak A., Owsik I., Kolarz B. N.: *Ann. Pol. Chem. Soc.* 2004, **3**, 955.
- Kolarz B. N., Jermakowicz-Bartkowiak D., Owsik I., Jezierska J.: *React. Funct. Polym.* 2004, **61**, 335.
- Kolarz B. N., Jakubiak A.: w pracy zbiorowej „Modyfikacja polimerów” (red. Żuchowska D., Steller R.), Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005, str. 81—84.
- Ishtchenko V. V., Huddersman K. D., Vitkovskaya R. F.: *Appl. Catal. A: General* 2003, **242**, 123.
- Ishtchenko V. V., Vitkovskaya R. F., Huddersman K. D.: *Appl. Catal. A: General* 2003, **242**, 221.
- Kolarz B. N., Wojaczyńska M., Trochimczuk A.: *Makromol. Chem.* 1993, **194**, 1299.
- Jermakowicz-Bartkowiak D., Kolarz B. N., Tylus W.: *Polymer* 2003, **44**, 5797.
- Zhang B. W., Fischer K., Bieniek D., Kettrup A.: *React. Polym.* 1994, **24**, 49.
- Bunia I., Cascaval C. N., Rosu D., Ciobanu C., Popa M.: *Polym. Degrad. Stab.* 2000, **70**, 205.
- Santa Maria L. C., Amorim M. C. V., Aguiar M. R. M. P. i współ.: *React. Funct. Polym.* 2001, **49**, 133.
- Pouchert C. J.: „The Aldrich Library of Infrared Spectra”, Aldrich Chem. Corp. 1978.
- Boca M., Naligura D., Linert W.: *Tetrahedron* 2000, **56**, 441.
- Sucharda-Sobczyk A.: Prace Naukowe Instytutu Chemii Organicznej i Fizycznej Politechniki Wrocławskiej, Nr 21, Seria: Monografie 7, Wrocław 1981.
- Kolarz B. N., Trochimczuk A., Wojaczyńska M. i współ.: *React. Polym.* 1992, **17**, 31.
- Kolarz B. N., Bryjak J., Wojaczyńska M., Pawłów B.: *Polymer* 1996, **37**, 2445.
- Boudakgy A., Jezierska J., Kolarz B. N.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1992, **59**, 343.
- Jakubiak A., Kolarz B. N., Jezierska J.: *e-Polymer* (przyjęto do druku).

Otrzymano 5 VIII 2005 r.